

PAT-NO: JP355080456A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 55080456 A
TITLE: PRODUCTION OF THERMOPLASTIC RESIN HIGHLY FILLED WITH GLASS FIBER
REINFORCING AGENT
PUBN-DATE: June 17, 1980

INVENTOR-INFORMATION:
NAME COUNTRY
MIZUNO, SHIOJI

ADACHI, TSUNEYUKI

ASSIGNEE-INFORMATION:
NAME COUNTRY
DAINIPPON INK & CHEM INC

APPL-NO: JP53153757
APPL-DATE: December 14, 1978

INT-CL (IPC): C08L075/04 , C08K005/21 , C08K005/54 , C08K007/14

US-CL-CURRENT: 524/590

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce title resin highly filled with glass fiber which has excellent processability and mechanical strength, by mixing glass fiber and silane coupling agent with thermoplastic polyurethane contg. glass fiber.

CONSTITUTION: Thermoplastic polyurethane is obtd. by reacting (a) low molecular polybutylene terephthalate (having terminal hydroxyl gp; intrinsic viscosity 0.2~0.6dl/g, hydroxyl value 9~37) with (b) polyfunctional isocyanate. From 10~40wt% of glass fiber (having a diameter of from 0.005~0.02mm; 0.01~10mm long) is added to the thermoplastic polyurethane. The mixt. is kneaded at a temp of from 210~270°C for from 0.5~10min. and pelleted to obtain polyurethane A. (B) From 30~150pts. wt. of glass fiber(having a diameter of from 0.005~0.02mm; 0.01~10mm long) and (C) from 0.01~5pts. wt. of a coupling agent such as polyfunctional isocyanate or epoxysilane, aminosilane type agent, are blended with polyurethane A. The mixt. is kneaded at a temp of from 210~270°C for from 0.5~10min.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—80456

⑬ Int. Cl.³

C 08 L 75/04

C 08 K 5/21

5/54

7/14

識別記号

CAM

CAM

CAM

庁内整理番号

7342—4 J

6911—4 J

6911—4 J

⑭ 公開 昭和55年(1980)6月17日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 7 頁)

⑮ 高充填ガラス繊維強化熱可塑性樹脂の製造方法

920の25

⑯ 発明者 足立恒行

奈良市敷島町2の527の6

⑰ 特 願 昭53—153757

⑱ 出 願 昭53(1978)12月14日

⑲ 発明者 水野潮路

大阪府泉南郡熊取町大字大久保

⑳ 出 願 人 大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

明 細 書

1. 発明の名称

高充填ガラス繊維強化熱可塑性樹脂の製造方法

2. 特許請求の範囲

末端に水酸基を有する固有粘度 $0.2 \sim 0.6 \text{ dl/g}$ の低分子量ポリブチレンテレフタレートと多官能性イソシアネートとを反応せしめ、しかもガラス繊維を10～40重量部を混合して熱可塑性ポリウレタンを得、次いで該ポリウレタン100重量部にガラス繊維30～150重量部および多官能性イソシアネート或いはエポキシシラン系、アミノシラン系のシランカップリング剤0.01～5重量部を混合することを特徴とする高充填ガラス繊維強化熱可塑性樹脂の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はガラス繊維が均一に分散され、かつ充填量が多

い高強度の熱可塑性樹脂を製造する方法に関するものである。

一般に、結晶性で熱可塑性の樹脂に対してガラス繊維を充填するとその充填量に応じて機械的強度が飛躍的に向上することは周知のことである。しかし、ガラス繊維充填量40～45重量部以上の高含量の組成物に於いては樹脂の中にガラス繊維が均一に分散しなかつたり或いは樹脂とガラス繊維との密着性が強固なものとならないため、逆に強度の低下を招くと同時に脆くなり、実用に耐えないものとなる欠点を示す。加えて、ガラス繊維は高価のため、その混合割合が多い組成物そのものを製造する加工性自体も非常に悪く、低能率のものとなる。

かかる欠点を改良するために二段階で高ガラス繊維充てん組成物を製造する方法が提案される。例えば、一段目に於いて押出機により所望のガラス繊維充てん量の半分を樹

脂と混練し、その後二段目で一段目で作られた組成物と残量のガラス繊維を押出機で混合する方法である。この場合は、製造時の加工性は特に問題とされずに高充填組成物が得られる。しかし、樹脂は2回の押出工程を経過するため、熱劣化をおこし、脆性性質となり易い。又、一段目に混合されたガラス繊維は、二段目の押出工程に於いてスクリーで更に切断され、ガラス繊維長が短くなり、組成物の強度が期待する程発揮されない。

熱可塑性ポリエステルの一つであるポリブチレンテレフタレート（以下、PBTと略す）吸水性が小さく、機械的特性、熱的性質、電気特性、耐薬品性等の性質に秀でているため、ポリアセタール或いはナイロンに優るとも劣らぬ樹脂として成形材料分野で脚光を浴びている。更に、このPBTをガラス繊維で強化すると機械的強度、耐熱性が飛躍的に向上し、板金、ダイカスト等の金属の代替が充分可

- 3 -

リング剤0.01~5部を混合することを特徴とする高充填ガラス繊維強化熱可塑性樹脂の製造方法を提供するものである。

本発明は製造時の加工性を容易にするために所謂、二段階製法を採用する。

二段階製法の場合には前述の如く、樹脂の劣化とガラス繊維の切断による強度低下を防止せねばならない。第一に、ガラス繊維の切断による強度低下は使用する機械に左右されるが、たとえガラス繊維の長さが幾分短かくなつても樹脂とガラス繊維の密着性が優れて良好ならば、長さの短い分を充分に補うことが可能と考えられる。従つて、ガラス繊維とPBTとの密着性を向上すべく検討し、固有粘度が0.2~0.6dl/gで末端に水酸基を有する低分子量PBTをベースに選び、これを多官能性イソシアネートで伸延長した、所謂PBTウレタンとでも言うべきポリウレタン樹

- 5 -

特開 昭55-80456(2)

能となる。しかし、このPBTも同様にガラス繊維充填量が過多になると、逆に強度の低下、加工性の低下が避けられないものとなる。一般的には、ガラス繊維充填量が30~40重量%のPBT組成物が最も強度が高いと云われている。

本発明者等は鋭意研究の結果、加工性が容易で、機械的強度が高く、ガラス繊維が高充填されたPBTベースの組成物の開発を達成したものである。

即ち、本発明は末端に水酸基を有する固有粘度0.2~0.6dl/gの低分子量ポリブチレンテレフタレートと多官能性イソシアネートとを反応せしめ、しかもガラス繊維を10~40重量%混合して熱可塑性ポリウレタンを調、次いで該ポリウレタン100重量部（以下、部と略す）にガラス繊維30~150部および多官能性イソシアネート或いはエポキシシラン系、アミノシラン系のシランカップ

- 4 -

脂を用いてPBTと同一条件下で押出機にてチョップドストランドガラス繊維と混練した組成物は第1表の如くPBT組成物に比べ機械的強度が非常に高い値を示すものである。即ち、PBTウレタン組成物はPBT組成物に比べ、樹脂とガラス繊維の密着性が優れていると言える。

よつて、一段目でガラス繊維との密着性の良い固有粘度が0.2~0.6dl/gで両末端に水酸基を有する低分子量PBTと多官能性イソシアネートからなるポリウレタンにガラス繊維を10~40重量%含有せしめる。次いで、二段目のガラス繊維の充填に際し、PBTウレタンの熱劣化に伴う分子量低減化を防ぎ、かつ、ガラス繊維長が短くなることによる強度低下防止のための樹脂とガラス繊維の密着性向上の両者を図るため、多官能性イソシアネートを少量添加すると、強度低下がなく、優れた高強度組成物が得られる。即ち、二段目に於いては一段目で作成されたガ

- 6 -

ラス繊維強化PBTウレタン100部当り、ガラス繊維30～150部と多官能性イソシアネート或いはエポキシシラン系、アミノシラン系のシランカップリング剤0.1～5部を混合することにより最終的にガラス繊維が45～70重量%含有された高充填で高強度の組成物が得られる。

第 1 表

| | ガラス繊維30重量 %含有ポリウレタン) | ガラス繊維30 重量%含有PBT ²⁾ |
|---|-------------------------|-----------------------------------|
| ポリマーの固有粘度(η) ⁵⁾ | 0.9 | 0.9 |
| 引 張 強 度(kg/cm ²) | 1300 | 1000 |
| 曲 げ 強 度(kg/cm ²) | 2000 | 1400 |
| 曲 げ 弾 性 率(kg/cm ²) | 8×10 ⁴ | 7×10 ⁴ |
| アイソット衝撃強度(ノッチ付) (kg·cm/cm ²) | 12 | 6 |
| ポリマーの融点(℃) | 215 | 225 |

注)

- 1) 水酸基価175、酸価0.45の末端に水酸基を有するPBT 100部とジフェニルメタン-4,4'-ジイソシ

-7-

本発明のポリウレタンの原料となるPBTはテレフタル酸或いはテレフタル酸のアルキルエステル(炭素数1～4のアルキル基)と1,4-ブタンジオールを縮合して得られる両末端に活性水素原子、特に水酸基の活性水素原子を有する低分子量のものが用いられる。本発明で用いられるPBTは通常、固有粘度(η)が0.2～0.6dl/g;水酸基価(試料1gの水酸基と当量のKOHの百分数)が9～37、好ましくは11～28であるものが適する。このPBTの両末端は全て水酸基であることが好ましいが、合成条件により生じるカルボキシル基を一部含んでも差しつかえない。この場合、PBTは酸価(試料1gのカルボキシル基と反応するKOHの百分数)が10以下で、水酸基価の1/3以下が望ましい。本発明でのPBTは分子量、即ち固有粘度が小さくなり過ぎると、生成するポリウレタンのウレタン基の数が多くなるため耐熱性が悪くなり、又、

-9-

特開 昭55-80456(3)

アネート5.6部を加熱反応して得たポリウレタンにチヨップドガラス繊維(長さ3mm)を65mm押出機で30重量%含有せしめたもの。

2) PBTにチヨップドガラス繊維(長さ3mm)を65mm押出機で30%含有せしめたもの。

3) ポリマーをフェノール:四塩化エタン=6:4(重量比)の混合溶液に溶解し、30℃にて測定した。

本発明の組成物は機械的強度が高いという特長以外に、組成物中の樹脂の割合が少ないため、成形時の成形収縮率が小さくなり、しかも成形品のそりが非常に小さいという長所がある。更に、樹脂にウレタン基が存在するため、アルキッドメラミン、アクリルメラミン、ポリウレタンといった各種塗料との密着性に秀でている。又、耐加水分解性に於いて、PBT組成物と比べ優れていることが、副次的に見い出せる。

-8-

分子量が大きくなり過ぎると多官能性イソシアネートとの反応が均一に進まなくなり、且成形加工性、成形品の仕上りも悪くなるので望ましくない。

更に、上記PBTを構成する酸成分およびアルコール成分の50%未満の量を他の共重合可能な成分に置き換えてなるPBTを主体とする共重合体も使用することができる。共重合可能な成分としてはイソフタル酸、アジピン酸等の酸成分、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,2-又は1,3-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール等のアルコール成分が挙げられる。

本発明で使用するPBTは一般には例えば、ジメチルテレフタレートとそれに対して過剰のモル数の1,4-ブタンジオールとを触媒の存在下、150～260℃でエステル交換後、減圧下縮合することによつて任意の分子量のものを製造することが可能である。得られるPBTの固有

-10-

粘度(η)はフェノールと四塩化エタンの6:4の混合溶媒にPBTを溶解し、30℃で測定する。又、PBTの水酸基価は例えばMakromolekulare Chem. 17, 219~230(1956)の文献に記載される末端の水酸基を無水コハク酸と反応せしめ生成したカルボキシル基を定量分析して求める。

又、本発明の多官能性イソシアネートとしては例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；トリレン-2,4-ジイソシアネート、トリレン-2,6-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、m-およびp-フェニレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂環式ジイソシアネートが挙げられる。更に、粗製ジフェニルメタン

- 11 -

の溶解粘度はPBTに比べて非常に高いため特殊な高粘度樹脂用反応釜が必要であるが、他の装置、例えば二軸押出機等の高粘度樹脂用の連続反応装置の使用はハンドリングの点からみると有利な場合がある。

本発明では第一段階でガラス繊維の分散とPBTと多官能性イソシアネートとの反応を同時に行つても良い。即ち、例えば低分子量PBTと多官能性イソシアネート及びガラス繊維を均一に予備混合後、一軸又は二軸押出機に供給することにより達成できる。

本発明のポリウレタンは必要に応じて1,4-ブタンジオール等の鎖伸長剤を含有していても差しつかえないが、鎖伸長剤の量が多いとイソシアネートの使用量も多くなり、最終の樹脂組成物性質を大幅に変化することがあるためその使用量はPBTの10重量%以下にすべきである。適当な鎖伸長剤としては1,4-ブタンジオール、ビスヒド

- 13 -

特開 昭55-80456(4)

ジイソシアネートの如き1分子中にイソシアネート基が2以上の化合物、トリレンジイソシアネートの二量体、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートの二量体、イソシアヌレート化合物等も使用できる。

本発明のポリウレタンの構成成分である前記のPBTと多官能性イソシアネートとの割合はそれぞれの官能基について1:1となる様な量が望ましい。通常、PBTの活性水素当りイソシアネート基が0.8~1.5の割合でも差しつかえない。

本発明のポリウレタンの製造は公知の方法によつて行つてることができる。例えば高粘度反応釜中にPBTを240℃で溶解せしめ、系中に当量のジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネートを加えると直ちに反応が始まり、樹脂の粘度が急速に上昇し、その5分後に釜より取り出し、冷却してペレット化するという方法で行われる。ポリウレタン

- 12 -

ロキシエチルテレフタレート等が挙げられる。

又、本発明のポリウレタンはその50%未満の量を他のポリマーで置換することもできる。かかる他のポリマーとしては例えばポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エステル共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、ポリスチレン、ABS樹脂、ナイロン、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリフェニレンオキサイド、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、本発明以外の熱可塑性ポリウレタンが挙げられる。

本発明でのガラス繊維は例えばビニルシラン、アミノシラン、エポキシシラン系のカップリング剤で処理されたものが使用され、ロービングガラス、チヨップドストランドガラス或いはミルドガラス等の形状で供給され得る。第一段目で使用されるガラス繊維の量は低分子量PBTと多官

- 14 -

能性イソシアネートから形成されるポリウレタン100部
 当り、ガラス繊維11~67部が添加される。即ち、ガラ
 ス繊維が10~40重量%を含有するポリウレタンを形成
 することになる。ガラス繊維量が67部を超える過多とな
 ると、製造時の加工性が低下し、本発明の趣旨に合わず、
 11部より少ない場合は、第二段目でガラス繊維添加量が
 多くなるため好ましくない。次いで、第二段目のガラス繊
 維添加量は第一段目で形成された強化ポリウレタン100
 部当り、ガラス繊維30~150部の範囲で添加される。
 この場合のガラス繊維添加量が30部未満の場合は最終的
 に高充填の組成物が得られず、他方、150部を超えると
 最終高充填組成物の射出成形加工時の樹脂の流動性が低下
 したり、成形品の表面にガラス繊維が浮き出て、平滑な外
 観が得られない。

而して得られた高充填組成物中のガラス繊維含有率は

- 15 -

トリメトキシシラン等のエポキシシラン系が好ましい。又、
 ガラス繊維と樹脂の混練は第一段目及び第二段目の工程のい
 ずれの場合に於いても一軸又は二軸の押出機を用いて
 210~270℃で0.5~1.0分間の混練で行われる。

本発明の組成物は結晶核剤、顔料、可塑剤、離型剤、滑
 剤、耐熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、無
 機充填剤等を添加、併用することができる。特に、難燃剤
 としては例えばデカブロモビフェニルエーテル、ヘキサブ
 ロベンゼン、ハロゲン化エポキシ樹脂、ハロゲン化ポリ
 カーボネートオリゴマー、テトラブロモビスフェノールA
 のエチレンオキサイド付加物、テトラブロモビスフェノー
 ルAとハロゲン化アルキルとから得られるハロゲン化オリ
 ゴマー等が挙げられる。これらの難燃剤に難燃助剤、例え
 ば三酸化アンチモン、硼酸亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化
 錫等を併用するとより効果的である。又、無機充填剤とし

- 17 -

特開 昭55-80456(5)

45重量%~70重量%のものがつくられる。そして、組
 成物中のガラス繊維の直径は0.005~0.02mm、その長
 さは0.01~1.0mm、好ましくは0.05~1mmが望ましい。
 ガラス繊維の長さが余りにも短か過ぎると強化効果が充分
 でなく、長いと成形品の表面仕上りが悪く、成形加工性も
 劣ることになる。

ガラス繊維のカップリング剤は組成物の強度を左右する
 大きな因子である。かかるカップリング剤としては特に
 γ-アミノプロピトリエトキシシラン、N-β-(アミ
 ノエチル)-γ-アミノプロピトリメトキシシラン、
 γ-ウレイドプロピトリエトキシシラン、N-β-(ア
 ミノエチル)-γ-アミノプロピルジメトキシメチルシラ
 ン等のアミノシラン系；γ-グリシドキシプロピトリメ
 トキシシラン、γ-グリシドキシプロピトリエトキシシ
 ラン、β-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチル

- 16 -

では例えば針状メタケイ酸カルシウム、ガラスビーズ、ガ
 ラス粉末、石英粉、クレー、タルク、炭酸カルシウム、雲
 母粉等が挙げられる。

以下に実施例、参考例および比較例を挙げ、本発明を更
 に詳しく説明する。

参考例1 (PBTの合成)

ジメチルテレフタレート194部および1,4-ブタン
 ジオール135部を反応容器に入れ、150℃に加熱して
 均一溶液とした。この溶液を窒素気流下で攪拌しながらテ
 トライソプロピルチタネート(触媒)を0.04部添加し、
 その後エステル交換が始まり、副生メタノールが留出した。
 系内の温度を徐々に昇温し、220℃付近でメタノールの
 留出がほとんど停止した時系内を徐々に真空にして縮合を
 進めた。250℃、10mmHgで2時間反応を行い生成樹
 脂を取出した。得られたPBTは固有粘度(η):0.58dl/g、

- 18 -

水酸基価17.5、酸価0.45を示した。これをPBT-1と称す。

参考例2 (PBTの合成)

参考例1と同様に行つたが、縮合時の真空度を0.5mmHgとして行い固有粘度(η)1.0dl/gのPBTを合成した。これをPBT-2とする。

参考例3 (ポリウレタンの合成)

参考例1で合成したPBT-1 100部を高粘度樹脂用反応釜に入れ、窒素気流下、240℃で溶解後、攪拌しながらジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート5.6部を入れて反応せしめた。5分後に反応釜より樹脂を取出した。得られた樹脂の固有粘度(η)は1.0dl/gであつた。これをポリウレタン-1とする。

実施例-1

第一段階で参考例3のポリウレタン70部とアミノシラ

- 19 -

およびジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート1部を予備混合後ベント付、90mmの一軸押出機を用い、250℃で混練、分散し冷却、裁断し、ペレットを作成した。得られたペレットのTS、TM、IIを上記と同様にして測定した。その結果は表2に示す。尚、得られたペレットは非常に高い剛性および強度を示した。また、そのガラス繊維含有率は60重量%であつた。

比較例-1

実施例1の第二段階でジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネートを配合せずに実施した。得られたペレットの物性は表2に示す。尚、ペレットは剛性が高く、強度が低く、ぜい弱なものであつた。またそのガラス繊維含有率は60重量%であつた。

比較例-2

実施例1の第一段階において、ポリウレタン70部および

- 21 -

特開 昭55-80456(何)

ン処理された直径13ミクロン、長さ6mmのチョップドストランドガラス繊維30部を予備混合の後、ベント付90mmの一軸押出機を用い、250℃で混練し、冷却裁断してペレットを作成した。このペレットを3オンス容量の射出成形機でシリンダー温度250℃、射出圧力600kg/cm²、金型温度70℃、全サイクル40秒にて、ASTM D-638に定められた1号引張試験片を作成し、引張強度(以下、TSと記す)、引張弾性率(以下、TMと記す)を測定した。又、別にASTM D-256に定められた厚さ、1/4インチのアイゾット衝撃試験片(ノッチ付)を作成し、アイゾット衝撃強度(以下、IIと記す)を測定した。即ち、TS:1350kg/cm²、TM:1×10⁸kg/cm²、II:12kg・cm/cmであつた。

第二段階として、上記で得られたガラス繊維強化ポリウレタン100部とチョップドストランドガラス繊維75部

- 20 -

びガラス繊維30部をポリウレタン40部およびガラス繊維60部に変え、しかも第二段階を実施せずにペレットを得た。そのペレットの物性は表2に示す。尚、得られたペレットは表2から明らかな様に強度が低いものであり、そのガラス繊維含有率は60重量%であつた。

実施例-2および3

実施例-1においてチョップドストランドガラス繊維の量を表2に示す様に変えて実施した。得られたペレットの物性は表2に示す。

実施例-4

第一段階で参考例1で得られたPBT-1 100部、ジフェニルメタン-4, 4'-ジイソシアネート5.6部およびチョップドストランドガラス繊維45部を予備混合後、ベント付90mmの一軸押出機を用い、250℃でガラス繊維の混練分散と同時に、PBT-1とイソシアネートとの

- 22 -

反応を押出機中で行つた。これを冷却、裁断し、ガラス繊維30重量%含有強化ポリウレタンを得た。これを実施例-1と同様な方法でTS、TM、IIを測定したところ
 $TS: 1370 \text{ kg/cm}^2$ 、 $TM: 1 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$ 、
 $II: 115 \text{ kg} \cdot \text{cm/cm}$ であつた。

第二段階として、上記のガラス繊維強化ポリウレタン100部を用い、実施例-1の第二段階と同様の方法でガラス繊維60重量%含有強化ポリウレタンのペレットを作成した。得られたペレットの物性は表2に示す。

実施例-5

実施例-1の第二段階において、チオツブドストランドガラス繊維を40部およびジフェニルメタン-4、4'-ジイソシアネートを2部に変更し、他は実施例-1と同様に施した。得られたペレットの物性は表2に示す。

比較例-3

実施例-1の第一段階においての樹脂成分であるポリウレタンの代りに参考例-2のPBT-2を用い実施例-1と同様に行つたが、得られた樹脂の粘度が極端に高くなり、射出成形加工が不可能であつた。

実施例-6

実施例-1の第二段階においてジフェニルメタン-4、4'-ジイソシアネートの代りにトリレンジイソシアネートの二量体1部を用い、更に、ガラス繊維量を130部に変更して実施した。得られたペレットの物性は表2に示す。

実施例-7

実施例-6の第二段階において、トリレンジイソシアネートの二量体1部の代りにエポキシシラン系カップリング剤（イーグランドキプロビルトリメトキシシラン：ユニオン・カーバイド社製A-187）0.1部に変更して実施した。得られたペレットの物性は表2に示す。

- 23 -

- 24 -

表 2

| | 原 料 配 合 | | | | ガラス繊維 含有率 (重量パーセント) | T S (kg/cm ²) | T M (×10 ⁴ kg/cm ²) | I I (ノツチ付) (kg・cm/cm) | | |
|-------|--------------|-------------|-----------------------|---------|----------------------------------|------------------------------|---|--------------------------|------|----|
| | 第 1 段 階 | | 第 2 段 階 ¹⁾ | | | | | | | |
| | 樹 脂 | ガラス繊維 | ガラス繊維 | イソシアネート | | | | | | |
| 実施例-1 | ポリウレタン | 70部 | 30部 | 75部 | MDI ²⁾ | 1部 | 60 | 1800 | 22 | 20 |
| 比較例-1 | ポリウレタン | 70部 | " | " | — | " | " | 1400 | 22 | 10 |
| 比較例-2 | ポリウレタン | 40部 | 60部 | — | — | " | " | 1350 | 20.5 | 11 |
| 実施例-2 | ポリウレタン | 80部 | 20部 | 100部 | MDI | 1部 | " | 1780 | 23 | 19 |
| 実施例-3 | ポリウレタン | 90部 | 10部 | 125部 | " | " | " | 1800 | 22 | 21 |
| 実施例-4 | PBT-1 MDI | 100部 56部 | 45部 | 75部 | " | " | " | 1830 | 21.5 | 22 |
| 実施例-5 | ポリウレタン | 70部 | 30部 | 40部 | MDI | 2部 | 50 | 1690 | 17 | 20 |
| 比較例-3 | PBT | 70部 | " | 75部 | MDI | 1部 | 60 | 射出成形加工不可能 | | |
| 実施例-6 | ポリウレタン | 70部 | " | 130部 | TDIの二量体 ³⁾ | 1部 | 69 | 1930 | 27 | 24 |
| 実施例-7 | ポリウレタン | 70部 | " | 130部 | エポキシシランカップ リング剤 ⁴⁾ | 0.1部 | 70 | 1880 | 27 | 25 |

注) 1) 第一段階で得たガラス繊維強化樹脂100部に對し、追加する原料配合を示す。

2) ジフェニルメタン-4、4'-ジイソシアネート

3) トリレンジイソシアネートの二量体

4) ユニオン・カーバイド社製 A-187

特許出願人：大日本インキ化学工業株式会社